



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Off nlegungsschrift**
①0 **DE 43 44 551 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
A 61 K 7/13
C 07 C 211/45

②1 Aktenzeichen: P 43 44 551.9
②2 Anmeldetag: 24. 12. 93
④3 Offenlegungstag: 29. 6. 95

DE 43 44 551 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Rose, David, Dr., 40723 Hilden, DE; Knübel, Georg,
Dr., 40229 Düsseldorf, DE; Meinigke, Bernd, Dr.,
51371 Leverkusen, DE; Höffkes, Horst, Dr., 40595
Düsseldorf, DE

⑤4 V rwendung von Allylaminophenolen in Oxidationsfärbemitteln

⑤7 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von be-
stimmten Allylaminophenolen als Entwicklerkomponenten in
Oxidationsfärbemitteln.

DE 43 44 551 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von bestimmten Allylaminophenolen als Entwicklerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, Pelzen und Fellen spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Eine bestimmte Entwicklersubstanz kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden.

Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklersubstanz zu einer Vielzahl natürlicher Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Färbung zu erhalten.

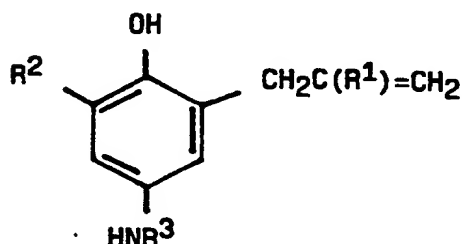
Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Bei ihrer Anwendung in Haarfärbemitteln sollen sie bereits bei Temperaturen unterhalb 40°C ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, wobei keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß von Haarshampoos und chemischen Reduktionsmitteln, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate oder 4-Aminopyrazolonderivate eingesetzt. Als sogenannte Kupplersubstanzen werden m-Phenylendiaminderivate, m-Aminophenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone verwendet.

Einige Entwicklersubstanzen aus der Gruppe der p-Aminophenole haben sich zwar in der Praxis bewährt, erfüllen jedoch nicht immer alle o. g. Anforderungen.

Die Verwendung der aus "J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1863" und der US-Patentschrift US 3,952,106 bekannten Allyl-substituierten p-Aminophenole als Oxidationsfarbstoffvorprodukte ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Allylaminophenolen der Formel I



(I),

worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoffe oder C₁-C₄-Alkylgruppen darstellen, oder deren Salzen als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zum Färben von Keratinfasern.

Bevorzugt werden diejenigen Allylaminophenole der Formel I verwendet, in denen R¹ und R² Wasserstoffe sind und R³ für eine Methyl-Gruppe steht. Insbesondere bevorzugt ist das unsubstituierte 2-Allyl-4-aminophenol.

Bei den Allylaminophenolen der Formel I handelt es sich teils um literaturbekannte Substanzen, die nach der in "J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1863" beschriebenen Synthesemethode aus ortho-Allylphenol erhalten werden können; teils handelt es sich um neue Substanzen, die jedoch ebenfalls nach der oben zitierten Synthesemethode hergestellt werden können.

Die Allylaminophenole der Formel I sind Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Typ der Entwicklersubstanzen, d. h. sie vermögen unter der Einwirkung von Oxidationsmitteln Farbstoffe auszubilden. In Gegenwart von Kupplersubstanzen werden jedoch besonders brillante und intensive Farben gebildet. Als Kupplersubstanzen eignen sich vor allem α-Naphthol, Brenzcatechin, Pyrogallol, 1,5- bzw. 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, 2,4-Diaminoanisol, m-Toluyldiamin, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Methylresorcin, 2,4-Diaminophenol. Mit diesen und anderen bekannten Kupplersubstanzen bilden die Allylaminophenole der Formel I ein breites Spektrum von braunen bis violetten Nuancen. Die Allylaminophenole sind den üblicherweise verwendeten Entwicklerkomponenten vom p-Aminophenol-Typ nicht nur hinsichtlich des Egalisierungsvermögens, sondern auch hinsichtlich der Farbtiefe und der Waschechtheiten, der Lichtechtheiten, der Kaltwelchtheiten und der Wärmestabilität der erzeugten Färbungen überlegen.

Die Allylaminophenole der Formel I eignen sich daher hervorragend zur Verwendung als Oxidationsfarbstoff-

vorprodukte vom Entwickler-Typ zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Haarfärbemittel, welche die Allylaminophenole als Entwicklerkomponente neben üblichen Kupplerkomponenten enthalten, zeigen ein besonders gleichmäßiges Aufziehvermögen auf strapaziertem und auf frisch nachgewachsenem Haar. Die erhaltenen Haaranfärbungen weisen eine hohe Licht-, Kaltwell- und Waschechtheit auf. Bevorzugt, insbesondere wegen seiner leichten Zugänglichkeit, ist 2-Allyl-4-aminophenol. Die Allylaminophenole können dabei entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. als Hydrochloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate oder Citrate in Haarfärbemitteln eingesetzt werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Allylaminophenole der Formel I oder deren Salze als Entwicklerkomponente in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g des gesamten Haarfärbemittel neben üblichen Kupplerkomponenten und gegebenenfalls direktziehenden Haarfärbstoffen enthalten.

Bevorzugte in Kombination mit den Allylaminophenolen eingesetzte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Resorcin, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan und 5-Amino-2-methylphenol.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können außer den Allylaminophenolen der Formel I auch andere bekannte Entwicklerverbindungen enthalten, wenn dies zur Erzielung bestimmter Nuancen erforderlich ist. Weiterhin können zur Modifikation der Haarfärbung auch bekannte direktziehende Haarfärbstoffe, z. B. Nitrophenylendiaminderivate, Anthrachinonfarbstoffe oder Indophenole zugesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Entwickler der Formel I und gegebenenfalls zusätzlich vorhandene weitere Entwicklerverbindungen im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die eingesetzten Kupplersubstanzen angewendet. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist doch ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen in einem Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Es ist auch nicht erforderlich, daß die Allylaminophenole der Formel I einheitliche chemische Verbindungen darstellen. Vielmehr können diese auch Gemische verschiedener Verbindungen der Formel I sein.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z. B.:

- Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olefin sulfonate, Fettalkoholpolyglycol ethersulfate, Alkylpolyglucoside, Ethylenoxid-anlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartiallyglyceride und an Fettsäurealkanolamide,
- Verdickungsmittel, wie z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form,
- wasserlösliche, polymere Verdickungsmittel, wie z. B. Methyl- oder Hydroxyethylcellulose, Stärke, Pflanzengumme, wasserlösliche synthetische Polymerisate, wasserlösliche Biopolymere (z. B. Xanthan-Gum),
- haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche, kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothen säure, Vitamine, Pflanzenextrakte, Cholesterin und Zucker,
- Elektrolyt- und Puffersalze, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfümöle,
- Reduktionsmittel zur Stabilisierung des Farbstoffs, z. B. Natriumsulfit oder Ascorbinsäure.

Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxid-anlagerungsprodukten mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

Bevorzugt wird eine Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus Oxidationsfarbstoffvorprodukten und Träger vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbpräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert in Bereichen von 6—10 aufweisen.

Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Anwendungsbeispiele

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

5	Fettalkohol C ₁₂₋₁₄	10,0 g
	Fettalkohol C ₁₂₋₁₄ + 2 EO-sulfat, Na-Salz, 28%ig	25,0 g
	Wasser	60,0 g
	Entwicklerkomponenten (E1 – E2)	7,5 mMol
10	Kupplerkomponenten (K1 – K4)	7,5 mMol
	Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0 g
	konzentrierte Ammoniak-Lösung	bis pH = 10
	Wasser	ad 100 g

15 Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte und gegebenenfalls der direktziehenden Farbstoffe und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

20 Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

Verwendete Entwickler

25 E1 : 2-Allyl-4-aminophenol
E2 : 2-Methyl-6-allyl-4-aminophenol

Verwendete Kuppler

30 K1 : 1-Naphtol
K2 : 2-Methyl-5-aminophenol
K3 : Resorcin
K4 : 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan

35 Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die mit den genannten Oxidationsfärbemitteln erhaltenen Haaranfärbungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

40

45

50

55

60

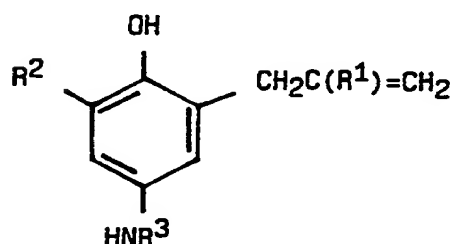
65

Tabelle 1

	E1	E2
K1	rotbraun	braunrot
K2	braunorange	braunorange
K3	dunkelbraun	braun
K4	violettgrau	violett

Patentansprüche

1. Verwendung von Allylaminophenolen der Formel I



worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoffe oder C_1 - C_4 -Alkylgruppen darstellen, oder deren Salzen als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zum Färben von Keratinfasern.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Wasserstoffe bedeuten und R^3 für eine Methylgruppe steht.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Allylaminophenol der Formel I 2-Allyl-4-aminophenol ist.

4. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Allylaminophenole der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 3 oder deren Salze als Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,05 bis 10 mMol pro 100 g des Haarfärbemittels neben üblichen Kupplerkomponenten und gegebenenfalls direktziehenden Haarfarbstoffen enthalten sind.

- Le rs it -